



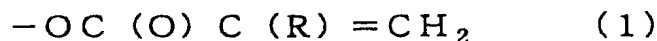
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------------------|---|----------------------|----|--------------|----------------------|----|--------------|----------------------|----|--------------|----------------------|----|--------------|----------------------|----|--------------|-----------------------|----|--|
| <p>(51) 国際特許分類6 C08F 8/14, 12/08, 20/10, 290/04, C08L 25/06, 31/02, C08F 2/48, C09D 125/06, 131/02, C09J 125/06, 131/02</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO99/43719</p> <p>(43) 国際公開日 1999年9月2日(02.09.99)</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00979</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月1日(01.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/47304</td> <td>1998年2月27日(27.02.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/172958</td> <td>1998年6月19日(19.06.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/207324</td> <td>1998年7月23日(23.07.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/242101</td> <td>1998年8月27日(27.08.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/242102</td> <td>1998年8月27日(27.08.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/292673</td> <td>1998年10月15日(15.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 中川佳樹(NAKAGAWA, Yoshiki)[JP/JP] 藤田雅幸(FUJITA, Masayuki)[JP/JP] 北野健一(KITANO, Kenichi)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業株式会社 総合研究所 神戸研究所内 Hyogo, (JP)</p> | | 特願平10/47304 | 1998年2月27日(27.02.98) | JP | 特願平10/172958 | 1998年6月19日(19.06.98) | JP | 特願平10/207324 | 1998年7月23日(23.07.98) | JP | 特願平10/242101 | 1998年8月27日(27.08.98) | JP | 特願平10/242102 | 1998年8月27日(27.08.98) | JP | 特願平10/292673 | 1998年10月15日(15.10.98) | JP | <p>(74) 代理人 弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| 特願平10/47304 | 1998年2月27日(27.02.98) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平10/172958 | 1998年6月19日(19.06.98) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平10/207324 | 1998年7月23日(23.07.98) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平10/242101 | 1998年8月27日(27.08.98) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平10/242102 | 1998年8月27日(27.08.98) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 特願平10/292673 | 1998年10月15日(15.10.98) | JP | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>(54)Title: POLYMER AND CURABLE COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 重合体及び硬化性組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A vinyl polymer having per molecule at least one group represented by general formula (1): $-OC(O)C(R)=CH_2$ at a molecular end; a curable composition containing the polymer; an aqueous emulsion containing the polymer or the curable composition; and a pressure-sensitive adhesive composition and a pressure-sensitive adhesive each comprising the curable composition or the aqueous emulsion. (In the formula, R represents hydrogen or a C_{1-20} organic group.)</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

(57)要約

下記一般式(1)で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体；上記重合体を含有する硬化性組成物；上記重合体又は上記硬化性組成物を含有する水性エマルジョン；並びに、上記硬化性組成物又は上記水性エマルジョンからなる粘着剤組成物及び粘着剤を提供する。



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | |
|-----------------|------------|-------------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦 | DM ドミニカ | KZ カザフスタン | SD スーダン |
| AL アルバニア | EE エストニア | LC セントルシア | SE スウェーデン |
| AM アルメニア | ES スペイン | LI リヒテンシュタイン | SG シンガポール |
| AT オーストリア | FI フィンランド | LK スリ・ランカ | SI スロヴェニア |
| AU オーストラリア | FR フランス | LR リベリア | SK スロヴァキア |
| AZ アゼルバイジャン | GA ガボン | LS レソト | SL シエラ・レオネ |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB 英国 | LT リトアニア | SN セネガル |
| BB バルバドス | GD グレナダ | LU ルクセンブルグ | SZ スワジランド |
| BE ベルギー | GE グルジア | LV ラトヴィア | TD チャード |
| BF ブルキナ・ファソ | GH ガーナ | MC モナコ | TG トーゴ |
| BG ブルガリア | GM ガンビア | MD モルドヴァ | TJ タジキスタン |
| BJ ベナン | GN ギニア | MG マダガスカル | TZ タンザニア |
| BR ブラジル | GW ギニア・ビサオ | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TM トルクメニスタン |
| BY ベラルーシ | GR ギリシャ | 共和国 | TR トルコ |
| CA カナダ | HR クロアチア | マリ | TT トリニダード・トバゴ |
| CF 中央アフリカ | HU ハンガリー | ML モンゴル | UA ウクライナ |
| CG コンゴ | ID インドネシア | MN モーリタニア | UG ウガンダ |
| CH スイス | IE アイルランド | MR マラウイ | US 米国 |
| CI コートジボアール | IL イスラエル | MW メキシコ | UZ ウズベキスタン |
| CM カメルーン | IN インド | MX ニジェール | VN ヴェトナム |
| CN 中国 | IS アイスランド | NE オランダ | YU ユーゴスラビア |
| CR コスタ・リカ | IT イタリア | NL ノールウェー | ZA 南アフリカ共和国 |
| CU キューバ | JP 日本 | NO ニュー・ジラランド | ZW ジンバブエ |
| CY キプロス | KE ケニア | NZ ボーランド | |
| CZ チェッコ | KG キルギスタン | PT ポルトガル | |
| DE ドイツ | KP 北朝鮮 | RO ルーマニア | |
| DK デンマーク | KR 韓国 | RU ロシア | |

明 細 書

重合体及び硬化性組成物

5 技術分野

本発明は、末端に（メタ）アクリロイル系基を有するビニル系重合体、ならびに該重合体を用いた硬化性組成物及びその用途に関する。

背景技術

- 10 分子鎖の末端にアルケニル基を有する重合体は、そのもの単独、又は、ヒドロシリル基含有化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そのような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、
15 ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いられている。

- ビニル系重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上記の各種重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利用が提案されている（例えば、特開平 3 - 2 7 7 6 4 5 号公報、特開平 7 - 7 0 3 9 9 号公報）。

一方、アルケニル基を末端に有するビニル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実用化されていない。

- 25 特開平 1 - 2 4 7 4 0 3 号公報には、アルケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることによる、両末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

また、特開平 6 - 2 1 1 9 2 2 号公報には、水酸基含有ポリスルフィド又はアルコール系化合物を連鎖移動剤として用いて末端に水酸基を有するアクリル系重

合体を製造し、更に、水酸基の反応性を利用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

しかし、上述した方法においては、重合体の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）は通常、2以上と広く、従って、粘度が高いという問題があった。粘度が高いと、例えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填材を多量に配合できないといった問題が生じる。

さらに、ラジカル重合活性のある（メタ）アクリロイル基を、ラジカル重合により重合されるビニル系重合体に導入することは容易ではなかった。特にオリゴマーの末端に（メタ）アクリロイル基が導入された化合物はほとんど合成されていない。

一方、硬化性ゴム弾性組成物は接着剤、シール材、緩衝材等として広く利用されている。これらを硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体となるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドリシリル化反応などを利用して加熱により架橋反応がおこるものに大別される。

UVや電子線を含む活性エネルギー線硬化性組成物や熱硬化性組成物においては、多くの場合、（メタ）アクリロイル基を持つ低分子量の化合物が用いられる。この場合、硬化中及び硬化後において、低沸点の未反応化合物が揮発することによる臭気大きな問題となっている。これを回避するために（メタ）アクリロイル基を持つオリゴマーが用いられる。しかし、このようなオリゴマーは、主に合成上の問題から、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系などに限定され、しかも、分子量の大きなオリゴマーはあまりない。その結果として、それらの硬化物は比較的固い硬化物になりがちであり、良好なゴム弾性を持つものは得られない。

環境問題はコーティング形成技術に変化をもたらしている。特に、このようなコーティングから大気中に放出される揮発性有機化合物（VOC）の量は問題である。水ベースのコーティングでは、ラテックス粒子の凝集およびフィルム形成

を促進するために、揮発性溶剤が使用される。これは通常、室温以上のガラス転移温度（ T_g ）を有する分散されているポリマーまたはコポリマーを調製し、次いでこれを揮発性溶剤により可塑化して、その T_g を効果的に低下させ、室温でフィルムを形成させることによって行われる。フィルム形成後に、溶剤を蒸発させると、その実際の T_g 以下で効果的に施用されたポリマーが残される。この場合には、フィルム形成の達成に外部からの加熱は不必要である。この方法は良好に機能するが、コーティング中のVOCレベルが全世界における厳格な規制により抑制されていることから、慣用性を失いつつある。

この溶剤使用を克服する方法の一つとして、エマルジョンポリマーを水除去後に架橋させる方法がある。この架橋はポリマーフィルムの機械的性質の増強を導き、適当な条件下に、凝集およびフィルム形成に使用される溶剤の量を減少させることができる。しかしながら、水除去後に水ベースコーティングの架橋に利用できる選択肢は制限されている。ラジカル重合性の基を有する化合物に対して、光開始剤と混合し、次いで紫外線照射にさらして、架橋させることができる。好適態様において、この架橋はまた、含水状態または乾燥状態のどちらかで施用した後にも生じる。生成するフィルムは、コーティング、塗料およびシーラントとして有用である。

アクリル系粘着剤は粘着付与樹脂を添加しなくともバランスのとれた粘着特性を有し、天然ゴム系粘着剤と並んで大量に生産されている。アクリル系粘着剤は、分子量、分子量分布の問題から、特に凝集力が不足するため、一般に架橋によりこれを改善している。架橋方法としては、各種の形式が開発されており、例えば、ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、多価カルボン酸、ポリアミン化合物、フェノール樹脂、イオウ化合物等の架橋剤を加える方法等が提案されている。

上記アクリル系粘着剤は、一般に、アクリル系モノマーを主成分とするビニル系モノマーを、有機溶剤で溶液重合して得られる粘着剤溶液、又は水系で乳化重合して得られるエマルジョンを、基材に塗布又は含浸し、これを加熱乾燥して得られる。

しかしながら、粘着剤溶液を用いる場合には、溶液の乾燥に多大なエネルギーが消費され、また大気汚染や溶剤の引火の危険性などの問題点があった。また、

エマルジョンを用いる場合においても、水を蒸発させるのには、溶剤を用いる場合よりもさらに大きなエネルギーが必要であり、また、性能面でも用いられるモノマー種が限られ、粘着剤に要求される多種多様なニーズへの対応性が乏しいという欠点があった。

- 5 このような問題点を解決するための方法として、光重合性粘着剤が提案されている。この光重合性組成物においては、多くの場合、（メタ）アクリロイル基を持つ低分子量の化合物が用いられる。しかしながら硬化中及び硬化後において、低沸点の未反応化合物が揮発することによる臭気が大きな問題となっている。また、モノマーを主体とする組成物を基材に均一に塗布するためには、組成物にある
10 程度の粘度が必要であり、何らかの方法による増粘が必要である。

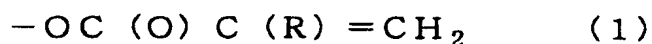
臭気の問題を回避するために、（メタ）アクリロイル基を持つオリゴマーが使用される。しかし、このようなオリゴマーは、主に合成上の問題から、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系などに限定され、しかも、分子量の大きなオリゴマーはあまりない。

- 15 また、特開平 2-60981 号公報には、アクリルゴムやエピクロロヒドリンゴム等を添加して、組成物を増粘する方法が記載されているが、この方法においては、添加されたゴム成分が非架橋物として粘着剤中に残存するため、粘着剤の性能の低下は避けられない。

- 20 本発明は、上記に鑑み、分子末端に（メタ）アクリロイル系基を高い比率で有するビニル系重合体を提供すると共に、それらを用いた硬化性組成物、更に水性エマルジョン、用途として粘着剤組成物及びそれからなる粘着剤を提供することを目的とするものである。

発明の要約

- 25 すなわち、本発明は、一般式（1）



（式中、R は水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。）

で表される（メタ）アクリロイル基を、1 分子あたり少なくとも 1 個、分子末端に有するビニル系重合体である。

本発明は、また、上記重合体を含有する硬化性組成物でもある。

本発明は、更に、上記重合体又は上記硬化性組成物を含有する水性エマルジョンでもある。

5 本発明は、更にまた、上記硬化性組成物又は水性エマルジョンからなる粘着剤組成物及び粘着剤でもある。

以下に本発明を詳述する。

発明の詳細な開示

本発明は、一般式（１）：



で表される基を、１分子あたり少なくとも１個、分子末端に有するビニル系重合体である。

一般式（１）で表される基の数は、特に限定されないが、１分子あたり１個未満であると、硬化性が悪くなるので、１個以上が好ましい。本発明のビニル系重合体１分子当たりの上記一般式（１）で表される基の数は、特に限定されないが、
15 １．２～４個であるのが好ましい。

一般式（１）において、Rは、水素、又は、炭素数１～２０の有機基を表す。好ましくは、水素、又は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、具体的には、例えば、
20 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ （ n は２～１９の整数を表す）、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられるが、より好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

<重合体の主鎖>

本発明のビニル系重合体の主鎖は、（メタ）アクリル系重合体であることが好ましく、アクリル酸エステル系重合体がより好ましい。また、スチレン系重合体
25 も好ましい。

本発明のビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものをを用いることができる。例示するならば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸－ n －

プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-*n*-ブチル、
(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-*tert*-ブチル、(メ
タ)アクリル酸-*n*-ペンチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘキシル、(メタ)
アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘプチル、(メタ)ア
5 クリル酸-*n*-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)ア
クリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、
(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル
酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-
3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)ア
10 クリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)
アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、 γ -(メタク
リロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレン
オキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)ア
クリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフル
15 オロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフ
ルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)
アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチ
ル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメ
チル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリ
20 ル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロ
ヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトル
エン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等
のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ
化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニ
25 ルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレ
イン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、
フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチル
マレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキ
シルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイ

ミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

本発明のビニル系重合体は、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が好ましくは1.8未満であり、さらに好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.5以下であり、特別に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明におけるGPC測定の際には、通常は、クロロホルム又はテトラヒドロフラン等を移動相として、ポリスチレンゲルカラム等を使用し、分子量の値はポリスチレン換算値等で求めている。

本発明のビニル系重合体の数平均分子量は500～100000の範囲が好ましく、3000～40000がさらに好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。

<重合>

本発明のビニル系重合体の製法については特に制限はない。

重合体主鎖について、ビニル系重合体は一般に、アニオン重合あるいはラジカル重合によって製造されるが、本発明においては、リビングラジカル重合、ある

いは、連鎖移動剤を用いたラジカル重合によって製造されるのが好ましく、特に前者が好ましい。

本発明のビニル系重合体の合成において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量の使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体

を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明のビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943
10 頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」
15 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特
20 徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、本発明のビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキ
25 ュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、基本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明のビニル系重合体に誘導可能な末端構造を有するビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

次に、リビングラジカル重合について説明する。

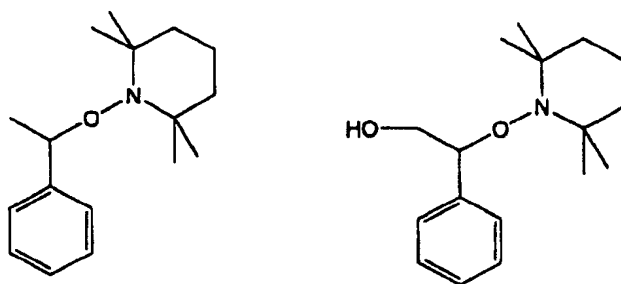
そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（=N-O・）をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッ

ピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤 1 モルに対し、ラジカル開始剤 0.1～10 モルが適当である。

- 5 ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、
 10 ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。
- 15 マクロモレキュールズ(Macromolecules) 1995年、28巻、2993頁で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

20



- 25 アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端にその官能基を有する重合体を得られる。この重合体から、本発明のビニル系重合体を合成することができる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモ

ノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

- 5 この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

具体的に例示するならば、

- 10 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、
 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$

（各式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）、

$R^3-C(H)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-CO_2R^4$ 、

$R^3-C(H)(X)-C(O)R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-C(O)R^4$

- 15 （各式中、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）、

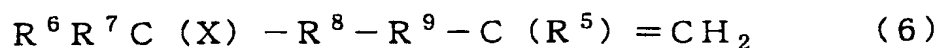
$R^3-C_6H_4-SO_2X$

（各式中、 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

- 20 等が挙げられる。

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に上記一般式（2）で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基
 25 としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

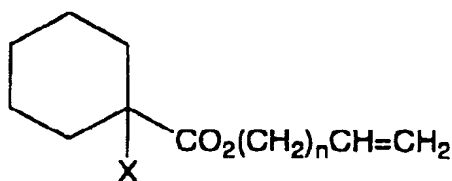
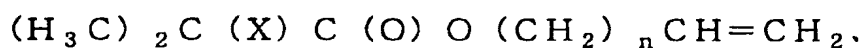
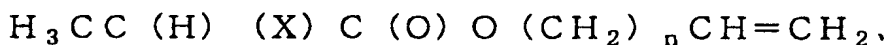
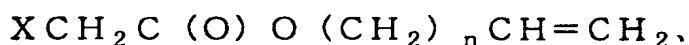
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式（6）に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^5 は水素、またはメチル基、 R^6 、 R^7 は水素、または、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^8 は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^9 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

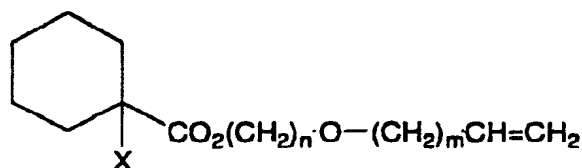
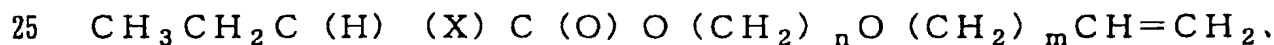
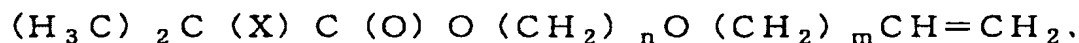
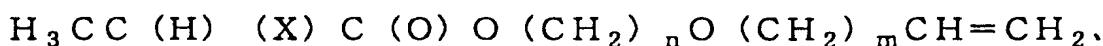
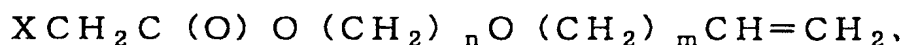
置換基 R^6 、 R^7 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^6 と R^7 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

10 一般式(6)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

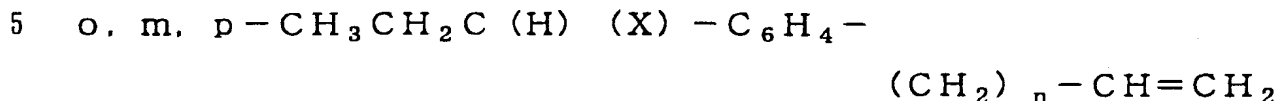
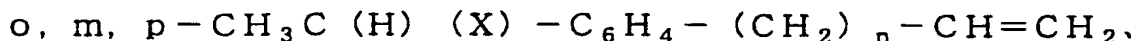
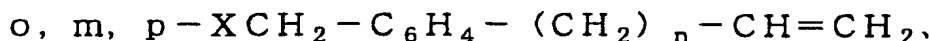


20

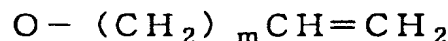
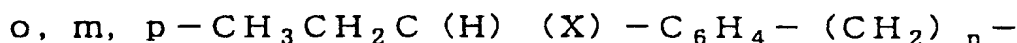
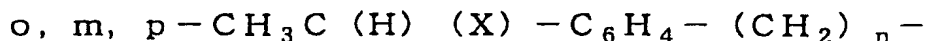
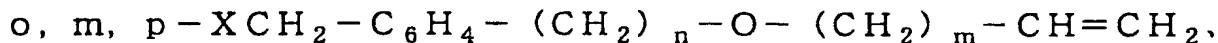
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0～20の整数)、



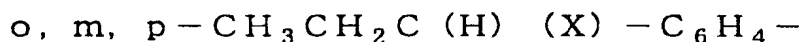
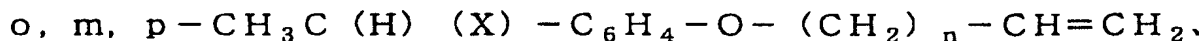
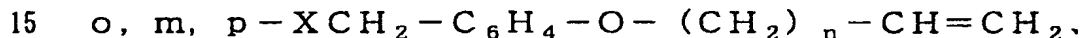
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)、



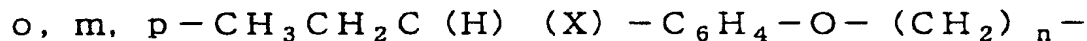
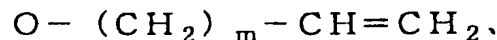
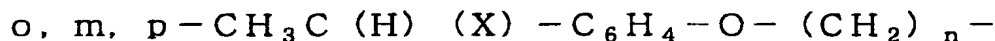
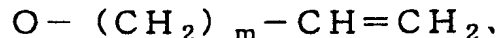
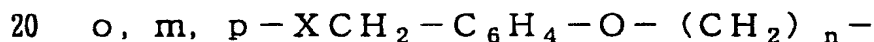
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)、

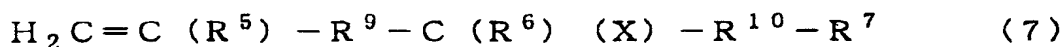


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(7)で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 X は上記に同じ、 R^{10} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 p -フェニレン基を表す)

- 5 R^8 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{10} として $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であつてもよい。 R^9 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{10} としては $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基、フェニレン基が好ましい。

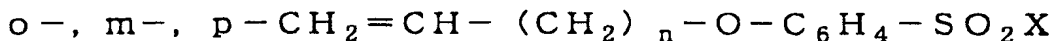
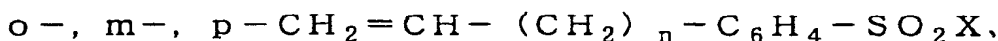
一般式(7)の化合物を具体的に例示するならば、

- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、
 15 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 20 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 25 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$

(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

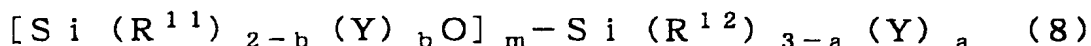
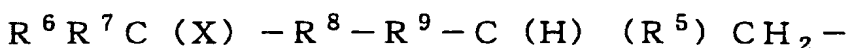
等を挙げることができる。

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、



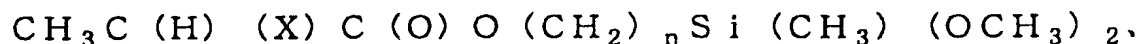
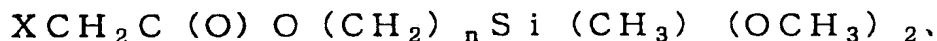
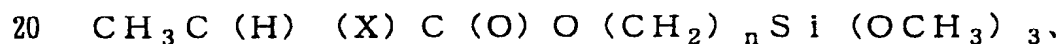
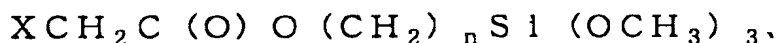
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)等である。

- 5 上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(8)に示す構造を有するものが例示される。

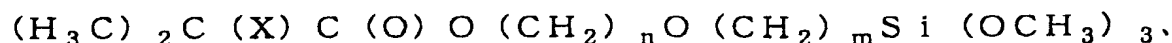
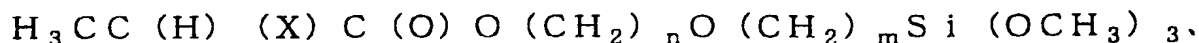
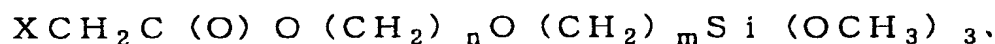


- (式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、Xは上記に同じ、 R^{11} 、 R^{12} は、いず
10 れも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')
 $_3SiO-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は
同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基
を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、
異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上
15 存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、
2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数であ
る。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

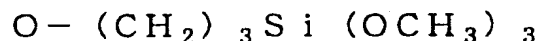
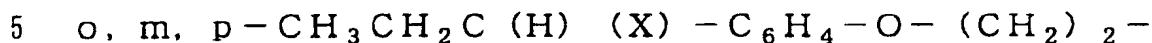
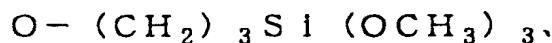
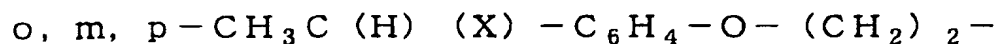
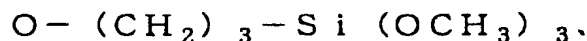
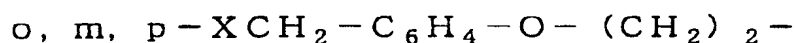
一般式(8)の化合物を具体的に例示するならば、



- 25 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数)、



- $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
- $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-$
- $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
- 5 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-$
- $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m-$
- $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
- (上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0
- 10 ~20の整数)、
- $o, m, p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- $o, m, p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- $o, m, p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-$
- $(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- 15 $o, m, p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- $o, m, p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- $o, m, p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-$
- $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- $o, m, p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$
- 20 $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- $o, m, p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$
- $\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- $o, m, p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$
- $\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- 25 $o, m, p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- $o, m, p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-$
- $\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、
- $o, m, p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-$
- $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

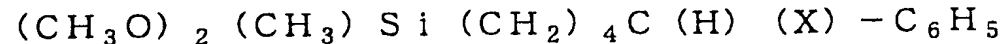
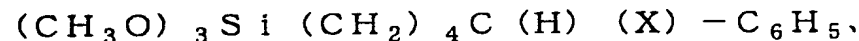
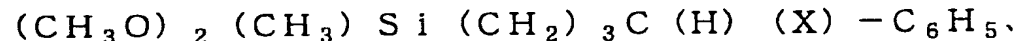
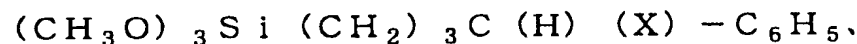
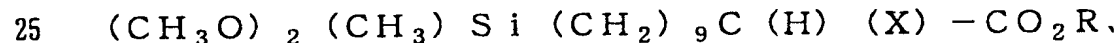
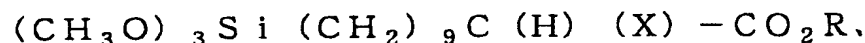
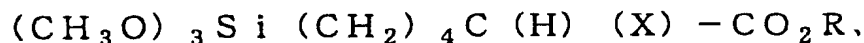
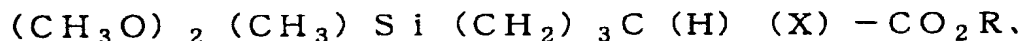
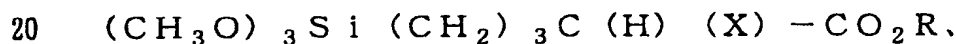
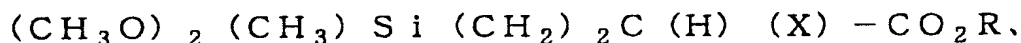
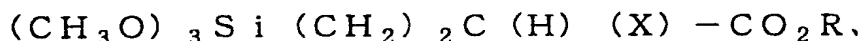
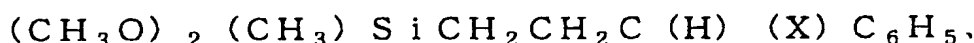
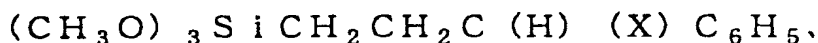
上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式

10 (9) で示される構造を有するものが例示される。



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

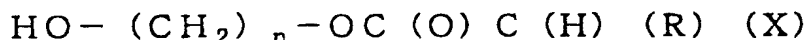
15 このような化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等が挙げられる。

上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



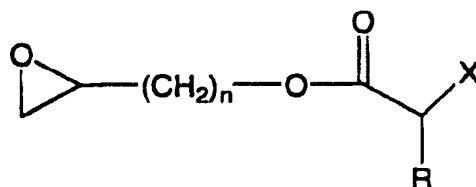
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



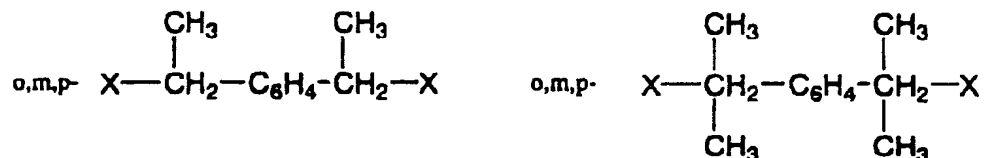
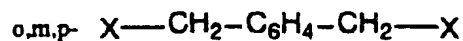
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

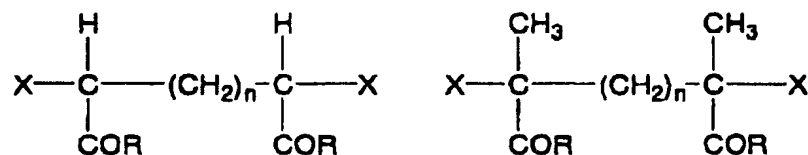
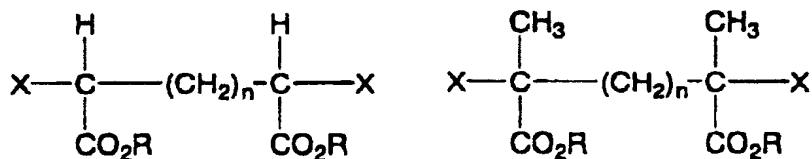


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

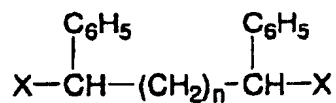
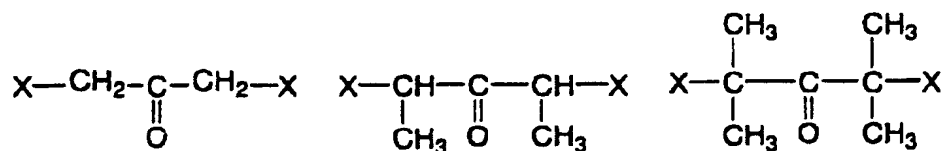
本発明の末端構造を、1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、



(式中、C₆H₄はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

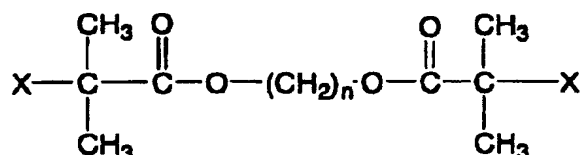
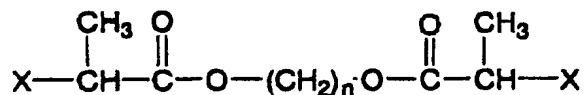
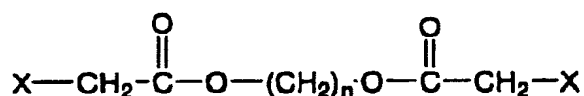


(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

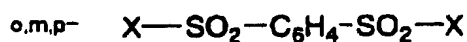
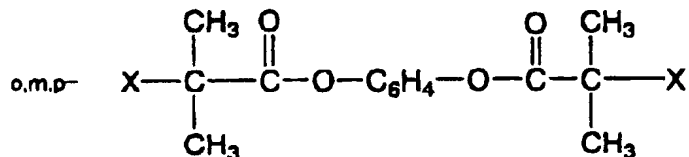
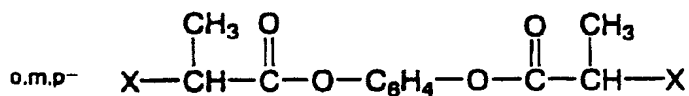
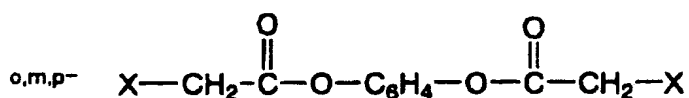
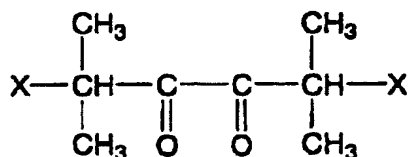
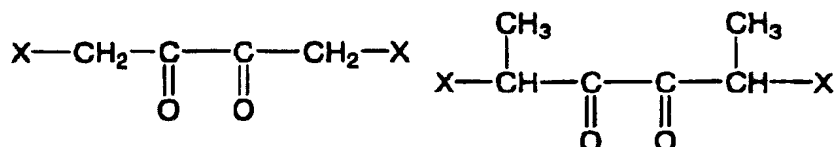


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

21



(式中、 n は0～20の整数、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

原子移動ラジカル重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

原子移動ラジカル重合で重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に

- 限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。
- 10 また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好適である。
- 15

重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。

20

25

また、重合は室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

<官能基導入法>

以下に、重合体への末端官能基の導入について説明する。

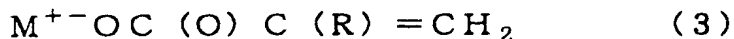
以上のようにして得られた重合体の末端に一般式（１）で示される基を導入して本発明のビニル系重合体を製造する方法としては、特に限定されないが、以下
5 のような方法が挙げられる。

- ① 一般式（２）で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式（３）で示される化合物との反応による方法。



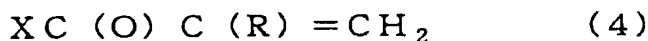
（式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。

10 X は、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。）



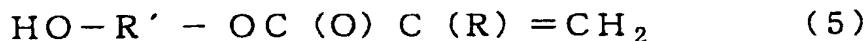
（式中、 R は水素、または、炭素数１～２０の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または４級アンモニウムイオンを表す。）

- ② 末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式（４）で示される化合物と
15 の反応による方法。



（式中、 R は水素、または、炭素数１～２０の有機基を表す。 X は塩素、臭素、または水酸基を表す。）

- ③ 末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応さ
20 せ、残存イソシアネート基と一般式（５）で示される化合物との反応による方法。



（式中、 R は水素、または、炭素数１～２０の有機基を表す。 R' は炭素数２～２０の２価の有機基を表す。）

以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

25

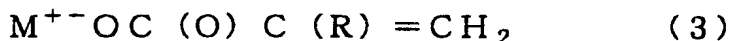
<官能基導入法①>

上記①の方法について説明する。

- ① 一般式（２）で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式（３）で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。
Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



- 5 (式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^{+} はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

一般式(2)で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

一般式(2)において、 R^1 、 R^2 は、そのビニル系重合体の原料であるビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に元来結合していた基を表す。

- 15 一般式(3)で表される化合物としては特に限定されないが、Rは、水素、又は、炭素数1～20の有機基を表す。好ましくは、水素、又は、炭素数1～20の炭化水素基であり、具体的には、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (nは2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられるが、より好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

- 20 M^{+} はオキシアニオンの対カチオンであり、 M^{+} の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

一般式(3)のオキシアニオンの使用量は、一般式(2)のハロゲン末端に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。

この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチル

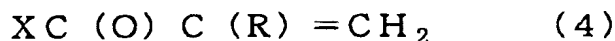
エーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル等が用いられる。

反応を行う温度は限定されないが、一般に 0～70℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは 50℃以下、更に好ましくは室温で行う。

＜末端官能基の導入②＞

上記②の方法について説明する。

② 末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式（4）で示される化合物との反応による方法。

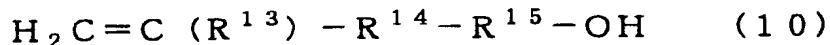


（式中、Rは水素、または、炭素数 1～20 の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。）

一般式（4）で表される化合物としては特に限定されないが、Rは、水素、又は、炭素数 1～20 の有機基を表す。好ましくは、水素、又は、炭素数 1～20 の炭化水素基であり、具体的には、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ （nは 2～19 の整数を表す）、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等が挙げられるが、より好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

（a）リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式（10）等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第 2 のモノマーとして反応させる方法。



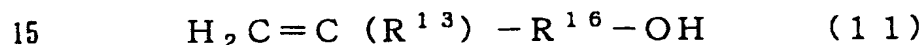
（式中、 R^{13} は炭素数 1～20 の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互

いに同一であっても異なってもよい。 R^{14} は $-C(O)O-$ （エステル基）、または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表す。 R^{15} は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^{14} がエステル基のものは（メタ）アクリレート系化合物、 R^{14} がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。）

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

- 10 (b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

このような化合物としては特に限定されないが、一般式(11)に示される化合物等が挙げられる。



（式中、 R^{13} は上述したものと同様である。 R^{16} は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。）

上記一般式(11)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式(2)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

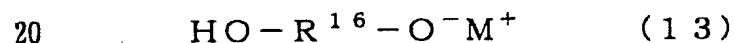
- 25 (d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(2)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(12)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



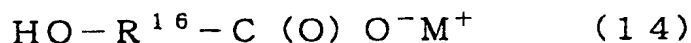
(式中、 R^{16} は上述したものと同様である。 R^{17} および R^{18} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 R^{17} および R^{18} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基) 等が挙げられる。置換基 R は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。 R^{17} および R^{18} としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。)

(e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(2)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

(f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(2)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(13)等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式(14)等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^{16} および M^+ は上述したものと同様である。)



(式中、 R^{16} および M^+ は上述したものと同様である。)

本発明では(a)～(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。

また(c)～(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

＜末端官能基の導入③＞

上記③の方法について説明する。

③ 末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式（５）で示される化合物との反応による方法。



（式中、Rは水素、または、炭素数１～２０の有機基を表す。R'は炭素数２～２０の２価の有機基を表す。）

一般式（５）で表される化合物としては特に限定されないが、具体的な化合物としては、メタクリル酸－２－ヒドロキシプロピルが挙げられる。Rは、水素、
 10 又は、炭素数１～２０の有機基を表す。好ましくは、水素、又は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、具体的には、例えば、－H、－CH₃、－CH₂CH₃、
 －（CH₂）_nCH₃（nは２～１９の整数を表す）、－C₆H₅、－CH₂OH、
 －CN等が挙げられるが、より好ましくは－H、－CH₃である。

末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記と同様である。

15 ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、４，４'－ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソ
 20 シアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、２種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

よりすぐれた耐候性を生かすためには、ジイソシアネート化合物として、例え
 25 ば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

＜硬化性組成物＞

本発明のビニル系重合体は、それを含有する硬化性組成物にすることができる。

＜モノマー／オリゴマー＞

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、本発明のビニル系重合体を主成分とし、残存モノマーによる臭気問題の解消のために他の重合性モノマーを含有
5 しないことが好ましいが、その目的に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリ
ゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴ
マーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、ある
いはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。

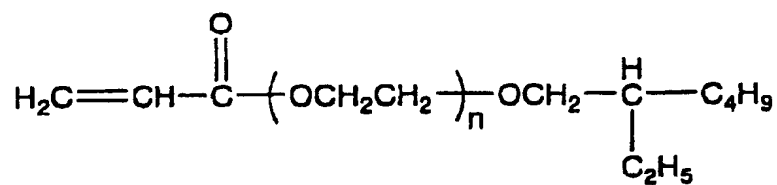
ラジカル重合性の基としては、（メタ）アクリル基等のアクリル官能性基、ス
10 チレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、
アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられ
る。なかでも、本発明の重合体と類似する（メタ）アクリル基を持つものが好ま
しい。

アニオン重合性の基としては、（メタ）アクリル基、スチレン基、アクリロニ
15 トリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニル
ケトン基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似するアクリル官能性
基を持つものが好ましい。

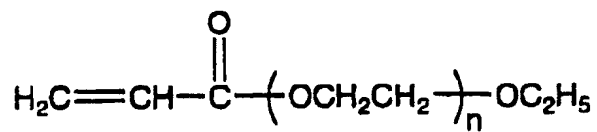
上記の基を持つモノマーの具体例としては、（メタ）アクリレート系モノマー、
環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニト
20 リル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマ
ー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。

（メタ）アクリレート系モノマーとしては、（メタ）アクリル酸n-ブチル、
（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、
（メタ）アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げるができる。

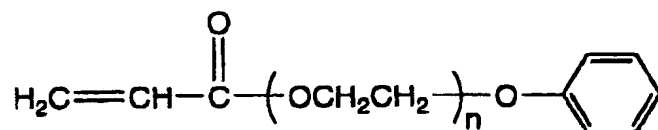
30



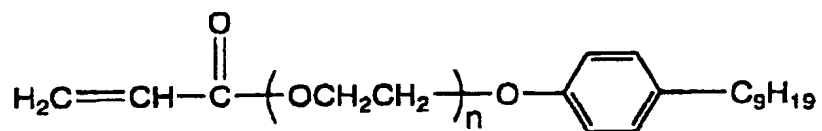
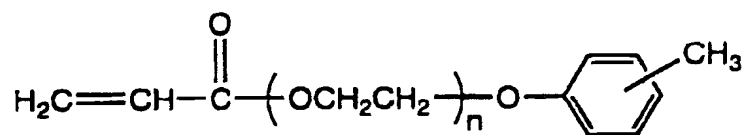
5



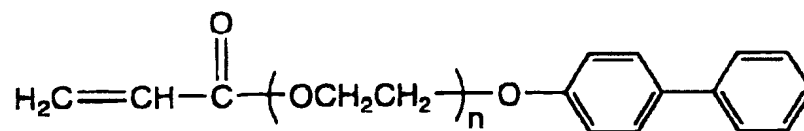
10



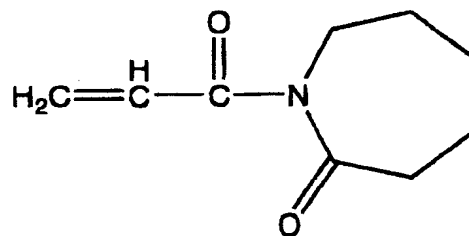
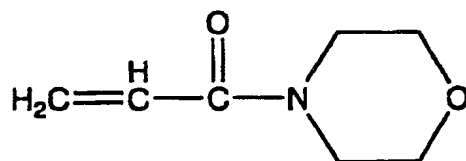
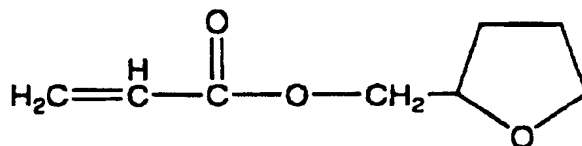
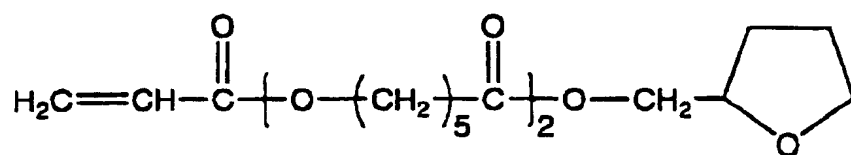
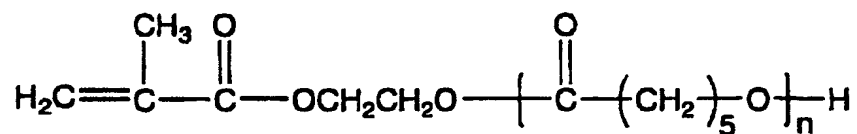
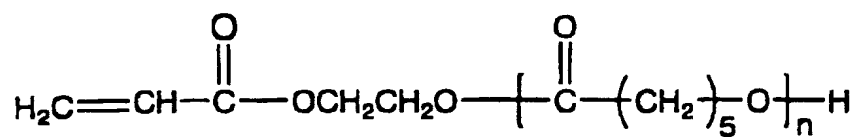
15

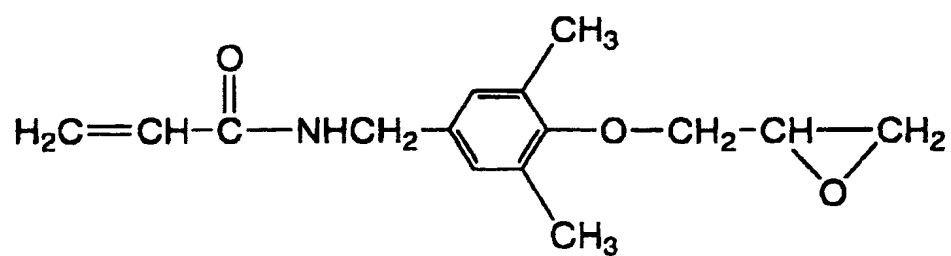
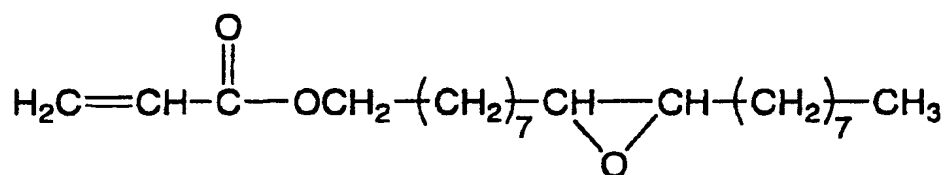
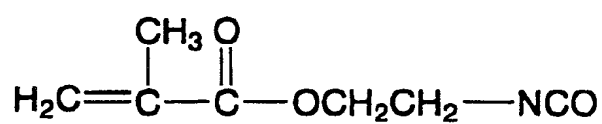
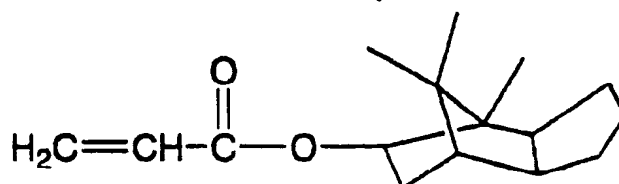
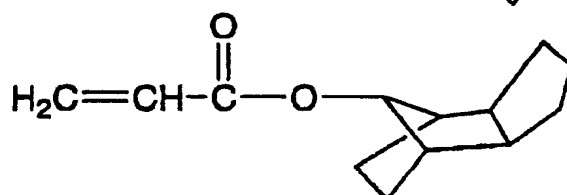
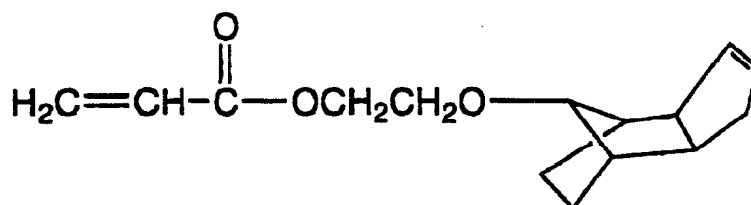


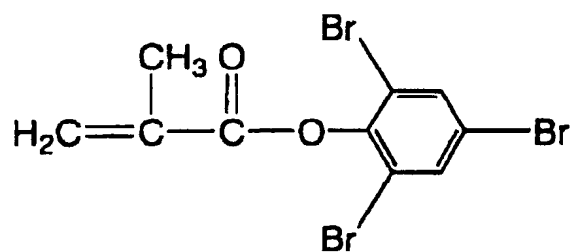
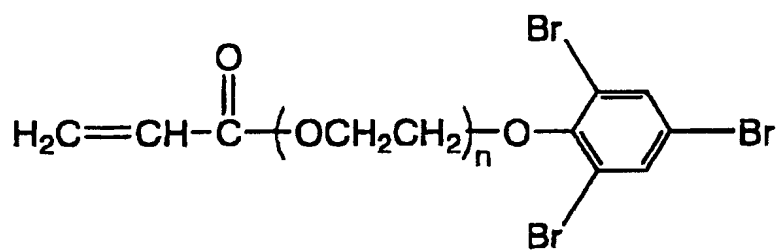
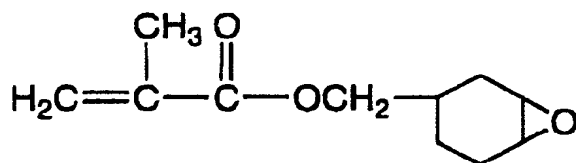
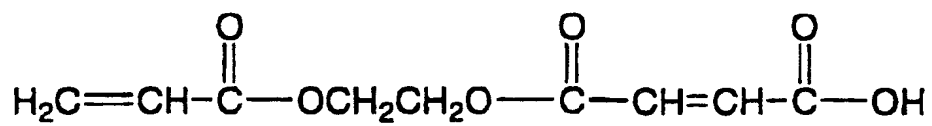
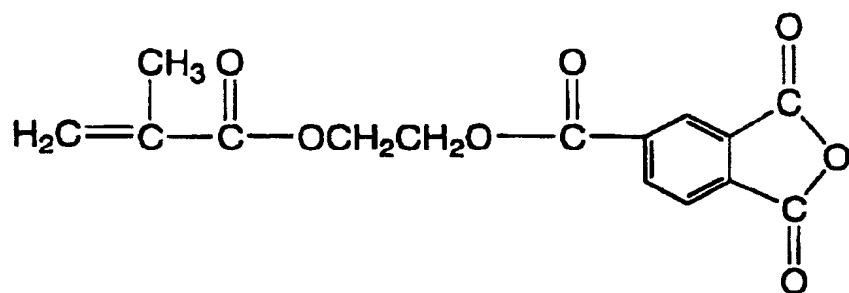
20

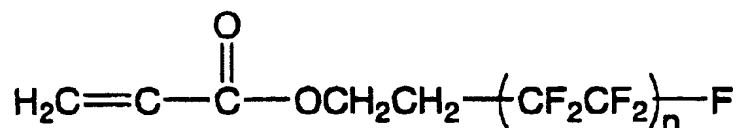


25

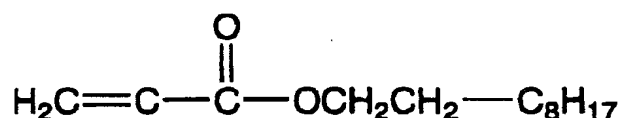








5



10 スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリル
アミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等
が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン
系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

上記の基を複数有するモノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポ
キシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、
15 ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシ
ジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、
トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレー
ト、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-(2-アクリロイルオキシ
シ-1,1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-
20 -ジオキサン、テトラブロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,
4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレ
ングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリ
メチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

上記の基を持つオリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレー
25 ト樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラ
ック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基
変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール(ポリテトラメチレングリコール、
エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン
変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコー

ル、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等）から得られたウレタン樹脂に水酸基含有（メタ）アクリレート〔ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等〕を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して（メタ）アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。

また、アクリル官能性基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

<活性エネルギー線硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、UVや電子線などの活性エネルギー線により硬化させることが好ましい。

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は光重合開始剤を含有することが好ましい。

本発明に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-ブromoアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾ

フェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3,9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650～1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に記載されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001～10重量部が好ましい。

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その光重合開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

本発明の活性エネルギー線硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、レジスト、各種成形材料、光造型、人工大理石等を挙げることができる。

<熱硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、また、熱により硬化させることが好ましい。

本発明の熱硬化性組成物は熱重合開始剤を含有することが好ましい。

本発明に用いられる熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸塩、及びレドックス開始剤が含まれる。

適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全てDuPont Chemicalから入手可能)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート (Lupersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigonox 21-C50) (Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

適切なレドックス(酸化還元)開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテート

に基づく系等が挙げられる。

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル 1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

好ましい熱重合開始剤としては、アゾ系開始剤及び過氧化物系開始剤からなる
5 群より選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、
t-ブチルパーオキシピバレート、及びジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

本発明に用いられる熱重合開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、
10 限定はされないが、典型的には、本発明の重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を 100 重量部とした場合に約 0.01~5 重量部、より好ましくは約 0.025~2 重量部である。開始剤の混合物が使用される場合には、開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ 1 種の開始剤が使用されるかのような量である。

本発明の熱硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、
15 使用する熱重合体開始剤、本発明の重合体及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常 50℃~250℃の範囲内が好ましく、70℃~200℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常 1 分~10 時間の範囲内である。

本発明の熱硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、
20 粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガasket、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

<水性エマルジョン>

25 本発明のビニル系重合体、及び硬化性組成物は水性エマルジョンにすることができる。

本発明の末端に少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を有する重合体は、水相中に分散されて水性エマルジョン(ラテックス)を形成する。十分な量の従来慣用の非イオン性、カチオンまたはアニオン界面活性剤(またはそれらの混合

物) が本発明の重合体と混合され、そしてこの混合物はそれからホモジナイザーまたは Sonolator (登録商標) の中で高いせん断力で混合されることにより水中に乳化される。またはその代わりに、初めに本発明の重合体を水および界面活性剤と混合することにより、そして次にこの混合物を高いせん断力を受けさせることにより製造される。このエマルジョンはそれから、ある特定の用途のために望ましいように、他の乳化された成分と十分に混合されることもある。

本発明に用いられる界面活性剤は特に限定されないが、いずれの慣用のアニオン性およびカチオン性界面活性剤、ならびにその混合物も使用することができる。このような界面活性剤は当技術で周知であり、MacNair-Dorland Company (New York) により出版された J. W. McCutcheon による "Synthetic Detergents" にさらに詳細に記載されている。

このような界面活性剤の具体例には、硫酸またはスルホン酸の長鎖アルカリエステルのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩、およびまた長鎖アルコール、脂肪酸などのアルキレンオキサイド縮合化合物がある。アニオン性界面活性剤は好適であり、アルキルアリールポリエーテルナトリウムスルホネートの水溶液であるトリトン (TRITON) (登録商標名) X-200 (これは Union Carbide Corporation, Danbury, Ct. から入手できる) はさらに好適である。この界面活性剤の使用量は、限定はされないが、ポリマー 100 重量部に基つき 0.25 ~ 7 重量部の範囲である。

これらの水性エマルジョンはいろいろな基体の上に塗布されることができ、そしてその上で熱、可視光または紫外線への露出等により硬化される。そのためには、適当な開始剤が添加されていることが好ましく、その開始剤としては光重合開始剤や熱重合開始剤が好ましい。

この光開始剤はまた、エマルジョン中の分散相に適合しなければならない。好適な光開始剤は、ベンゾフェノンおよび式 $C_6H_5=C(O)-C(CH_3)_2OH$ を有するダロキュア (Darocure) (登録商標名) 1173 である。光開始剤は、所望の硬化速度を得るのに十分な量で使用する。使用量が少なすぎると、望ましい以上の長い硬化時間を要する。光開始剤の使用量が多すぎると、含

水エマルジョンまたは乾燥エマルジョンの物理的および機械的性質が劣化する。
好適量は、ポリマー100重量部あたりで光開始剤0.25～0.5部である。

本発明によるエマルジョン中において、光開始剤は紫外線の存在下に反応して、
ポリマー上の（メタ）アクリロイル系基間の反応を生じさせるラジカルを生成す
5 る。一例として、紫外線および光開始剤により生成されたラジカルが（メタ）ア
クリロイル系基を生成させ、これらが相互に反応して、架橋が形成される。これ
らの架橋反応は含水エマルジョンおよび乾燥エマルジョンの両方で進行する。好
適態様においては、水を先ずエマルジョンから分離し、次いでこの乾燥エマルジ
ョンを紫外線にさらして、架橋を生じさせる。アクリルオキシプロピレン基を含
10 有するエマルジョンは、これらの官能基が非常に反応性であることから、周辺太
陽光に露光されることによって架橋される。

乾燥エマルジョンの性質を変えるために、当該エマルジョンに追加の成分を添
加することができる。乾燥エマルジョンの物理的性質は、強化充填剤の添加によ
りさらに増強される。シリカおよびカーボンブラックなどの強化充填剤が適して
15 いる。本発明による含水形態または乾燥形態のエマルジョンの性質または保存安
定性に有害に作用しないかぎり、クレイおよび炭酸カルシウムなどの増量充填
剤；顔料；染料；増粘剤などを添加することができる。

本発明の水性エマルジョンを硬化させる方法は特に限定されないが、上記活性
エネルギー線硬化性組成物及び熱硬化性組成物について説明した方法を用いるこ
20 とができる。

本発明によるエマルジョンポリマーの架橋に必要な紫外線の照射量は多くの可
変因子に応じて変化し、従って最適量は実験により決定すべきである。UV光の
波長、ポリマー上の（メタ）アクリロイル系基の量および種類、光開始剤の量お
よび種類およびまた反応器のデザインなどの因子はいずれも、エマルジョンポリ
25 マーの架橋に必要な紫外線の照射量に影響する。

本発明による水性エマルジョンは上記のように硬化することにより表面コーテ
ィング組成物に使用される。乾燥エマルジョンはコーティング材料、接着剤また
はシーラントとして適している。

このようなコーティングはその基体に防水特性を与える。そのようなコーティングをされる代表的な基体は金属、例えば、アルミニウム、スチール、鉄および真鍮、石工材、例えば、コンクリート、大理石および石、セルロース系材料、例えば、紙、綿、ファイバーボード、厚紙、木材、織物または不織布、およびプラスチック、例えば、ポリカーボネートを含む。

本発明のエマルジョンの硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従って、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

<粘着剤組成物及び粘着剤について>

本発明の硬化性組成物、及び水性エマルジョンは粘着剤組成物にすることができる。

本発明の粘着剤組成物は、好ましくは（メタ）アクリル系重合体を主成分とするものであるため、粘着付与樹脂を添加する必要は必ずしもないが、必要に応じて、各種のものを使用することができる。具体例を挙げるならば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等である。

本発明の粘着剤組成物には、物性を調製するために各種の添加剤、例えば、老化防止材、可塑剤、物性調整剤、溶剤などを配合してもよい。

（メタ）アクリル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤を適宜用いることができる。

可塑剤としては物性の調整、性状の調節等の目的により、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケ

ート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、
トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステ
ル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル
類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水
5 素系油等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必
要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可
能である。

溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エ
チル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエ
10 チルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等
が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

また、本発明の粘着剤組成物には、各種支持体（プラスチックフィルム、紙
等）に対する接着性を向上させるために各種接着性改良剤を添加してもよい。例
示するならば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメ
15 チルメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシ
シラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシ
ラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキル
イソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビ
20 ニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -
(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(β -ア
ミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン γ -メルカプトプロ
ピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の
官能基を有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等
25 である。

本発明の粘着剤組成物はテープ、シート、ラベル、箔等に広く適用することが
できる。例えば、合成樹脂製または変成天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類
の布、金属箔、金属化プラスチック箔、アスベストまたはガラス繊維布などの基
質材料に溶剤型、エマルジョン型またはホットメルト型等の形で前記粘着剤組成

物を塗布し、活性エネルギー線や熱により硬化させればよい。

本発明を最良するための実施の形態

以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、

5 下記実施例に限定されない。

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

下記実施例中、「平均末端（メタ）アクリロイル基数」は、「重合体1分子当りに導入された（メタ）アクリロイル基数」であり、 ^1H NMR分析および
15 GPCにより求められた数平均分子量により算出した。

（実施例1）（メタクリル酸カリウムの合成）

フラスコに、メタノール（800 mL）を仕込み、0℃に冷却した。そこへ、
t-ブトキシカリウム（130 g）を数回に分けて加えた。この反応溶液を0℃
20 に保持して、メタクリル酸（100 g）のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0℃から室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより下式に示すメタクリル酸カリウム（以下、化合物（1）という）を得た。



25

（実施例2）（アクリル酸カリウムの合成）

フラスコに、メタノール（500 mL）を仕込み、0℃に冷却した。そこへ、
t-ブトキシカリウム（78 g）を数回に分けて加えた。この反応溶液を0℃に
保持して、アクリル酸（50 g）のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反

応液の温度を 0℃から室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより下式に示すアクリル酸カリウム（以下、化合物（2）という）を得た。



5 （実施例 3）（メタクリロイル末端ポリ（アクリル酸 n-ブチル）の合成）

- 臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチルー
2, 5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸 n-ブチルを重合し、数
平均分子量 10900、分子量分布 1.12 の臭素基末端ポリ（アクリル酸 n-
ブチル）（以下、重合体〔1〕という）を得た。重合体〔1〕20.0g を N,
10 N-ジメチルアセトアミドに溶解し、化合物（1）1.46g を加え、室温で 2
日間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル（50mL）で希釈し、不溶部を濾過し
た。濾液を更に酢酸エチル（150mL）で希釈し、水およびブラインで洗浄し
た。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧留去することにより、メタク
リロイル基末端ポリ（アクリル酸ブチル）（以下、重合体〔2〕という）を得た。
15 精製後の重合体〔2〕の平均末端メタクリロイル基数は 1.52 であった。

（実施例 4）

- 重合体〔2〕2.0g に、ベンゾフェノン（25.2mg、0.138mmol）、
ジエタノールメチルアミン（0.079mL、0.691mmol）、お
20 よびジフェニルヨードニウムクロリド（35.0mg、0.111mmol）を
加え、よく混合した。

このようにして得られた組成物の一部をガラス板上に塗布し、高圧水銀ランプ
（SHL-100UVQ-2；東芝ライテック（株）製）を用い、50cm の照
射距離で 5 分間、光を照射することにより、ゴム状の硬化物を得た。

25

（実施例 5）

重合体〔2〕3.0g に、ベンゾフェノン（0.207mmol、50重量%
酢酸エチル溶液）、ジエタノールメチルアミン（0.119mL、1.036m
mol）を加え、よく混合した。

このようにして得られた組成物を型枠に流し込み、揮発分を減圧留去した後、
5 50 cmの照射距離で10分間、光を照射することにより、ゴム状硬化物を得た。

上記硬化物から3号ミニダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用
5 いて引張り試験を行った。破断強度0.34 MPaおよび破断伸び56%であっ
た（測定条件：23℃、引張り速度200 mm/分）。

（比較例1）

重合体〔2〕をガラス板上に塗布し、高圧水銀ランプを用い、50 cmの照射
10 距離で20分間、光を照射したが、硬化しなかった。

（比較例2）

重合体〔1〕2.0 gに、ベンゾフェノン（25.2 mg、0.138 mmol）、
ジエタノールメチルアミン（0.079 mL、0.691 mmol）、お
15 よびジフェニルヨードニウムクロリド（35.0 mg、0.111 mmol）を
加え、よく混合した。

このようにして得られた組成物の一部をガラス板上に塗布し、高圧水銀ランプ
（SHL-100 UVQ-2；東芝ライテック（株）製）を用い、50 cmの照
射距離で20分間光を照射したが、硬化しなかった。

20

（実施例6）

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチルー
2,5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸n-ブチルを重合し、数
平均分子量10800、分子量分布1.15の末端臭素基ポリ（アクリル酸n-
25 ブチル）を得た。

この重合体300 gをN,N-ジメチルアセトアミド（300 mL）に溶解さ
せ、化合物（2）8.3 gを加え、窒素雰囲気下、70℃で3時間加熱攪拌し、
アクリロイル基末端ポリ（アクリル酸n-ブチル）（以下、重合体〔3〕とい
う）の混合物を得た。この混合液のN,N-ジメチルアセトアミドを減圧留去し

た後、残さにトルエンを加えて、不溶分をろ過により除去した。濾液のトルエンを減圧留去して、重合体〔3〕を精製した。

精製後の重合体〔3〕の平均末端アクリロイル基数は2.0であった。

5 (実施例7～10)

重合体〔3〕およびジエトキシアセトフェノンを表1に示した比率でよく混合した。これらの組成物を型枠に充填し、減圧脱泡した後、その表面をガラス板で覆い、サンプルを作成した。これらのサンプルについて、表1に示した照射時間で高圧水銀ランプ（SHL-100UVQ-2；東芝ライテック（株）製）により光を照射したところ、ゴム状の硬化物が得られた。ただし、高圧水銀ランプとサンプルの距離を20cmとした。

得られた硬化物について、ゲル分率の測定を行った。ただし、ゲル分率は、硬化物の未硬化部分抽出前と抽出後の硬化物の重量比により求められた。未硬化部分の抽出は、硬化物をトルエンに浸漬することにより行われた。結果を表1に示した。

表1

| 実施例 | 7 | 8 | 9 | 11 |
|-----------------|-----|-----|-----|------|
| 重合体〔3〕（部） | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ジエトキシアセトフェノン（部） | 5 | 1 | 0.2 | 0.04 |
| 光照射時間（分） | 5 | 5 | 5 | 15 |
| ゲル分率（％） | 88 | 98 | 96 | 92 |

20 (実施例11～13) (熱硬化)

重合体〔3〕および有機過酸化物パーヘキサ3M（1,1-ジ-（t-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン；日本油脂（株）製）を表2に示した比率でよく混合した。これらの組成物を型枠に充填し、減圧脱泡し

た後、150℃で5分間加熱したところ、ゴム状硬化物が得られた。

得られた硬化物について、ゲル分率の測定および引っ張り試験を行った。ゲル分率は、硬化物の未硬化部分抽出前と抽出後の硬化物の重量比により求められた。未硬化部分の抽出は、硬化物をトルエンに浸漬することにより行われた。引っ張り試験は、シート状硬化物から2（1/3）号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて行われた（測定条件：23℃、200mm/min）。ゲル分率および引っ張り試験の結果を併せて表2に示した。

表2

| 実施例 | 1 1 | 1 2 | 1 3 |
|------------|-------|--------|--------|
| 重合体〔3〕（部） | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 |
| パーヘキサ3M（部） | 5 | 1 | 0. 2 |
| ゲル分率（％） | 9 6 | 9 5 | 9 9 |
| 破断強度（MPa） | — | 0. 3 0 | 0. 3 6 |
| 破断伸び（％） | — | 3 9 | 5 8 |

（実施例14）（光硬化粘着剤シートの作成と粘着試験）

重合体〔3〕100部、ジエトキシアセトフェノン1部、テルペンフェノール系タッキファイヤー（YSポリスターT115；安原ケミカル製）の40％アセトン溶液175部（タッキファイヤーとして70部）をよく混合し、粘着剤組成物を得た。

このようにして得られた粘着剤組成物を、乾燥後の厚さが約40μmとなるように厚さ50μmのコロナ処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製）に塗布し、室温で減圧乾燥した後、窒素雰囲気下で高圧水銀ランプ（SHL-100UVQ-2；東芝ライテック（株）製）により10分間光照射を行い、硬化させた。得られた粘着テープについて粘着力をJIS Z-0237に準じ、以下の方法に従って測定した。

得られた粘着テープを幅25mmに切断し、予め表面を240番耐水研磨紙にて研磨したステンレス鋼板（SUS#304）に粘着面を圧着させ、試験体を作成した。試験体を30分放置した後、引っ張り試験機にて23℃、65RH条件下、剥離速度300mm/minで180度引き剥がし粘着力を測定した結果、

5 8.3N/25mmであった。

（実施例15）（熱硬化粘着剤シートの作成と粘着試験）

重合体〔3〕100部、有機過酸化物パーヘキサ3M（1,1-ジ（t-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン；日本油脂（株）
10 製）1部、テルペンフェノール系タッキファイヤー（YSポリスターT115；安原ケミカル製）の40%アセトン溶液175部（タッキファイヤーとして70部）をよく混合し、粘着剤組成物を得た。

このようにして得られた粘着剤組成物を、乾燥後の厚さが約40μmとなるように厚さ50μmのコロナ処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム
15 （東レ（株）製）に塗布し、室温で減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、150℃にて10分間加熱硬化させた。得られた粘着テープについて粘着力をJIS Z-0237に準じ、以下の方法に従って測定した。

得られた粘着テープを幅25mmに切断し、予め表面を240番耐水研磨紙にて研磨したステンレス鋼板（SUS#304）に粘着面を圧着させ、試験体を作成した。試験体を30分放置した後、引っ張り試験機にて23℃、65RH条件下、剥離速度300mm/minで180度引き剥がし粘着力を測定した結果、
20 19.7N/25mmであった。

（実施例16）

25 重合体〔3〕100部、ジエトキシアセトフェノン1部、脱イオン水100部、ドデシル硫酸ナトリウム1部をよく混合し、ホモジナイザーを用いて乳化液（以下、エマルジョン〔1〕という）を得た。

（実施例17）

重合体〔3〕 100部、ジエトキシアセトフェノン1部、脱イオン水100部、非イオン界面活性剤（ノニオンNS-210；日本油脂（株）製）3部をよく混合し、ホモジナイザーを用いて乳化液（以下、エマルジョン〔2〕という）を得た。

5

（実施例18）

重合体〔3〕 100部、有機過酸化物パーヘキサ3M（1，1-ジ-（t-ブチルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン；日本油脂（株）製）1部、脱イオン水100部、ドデシル硫酸ナトリウム1部をよく混合し、ホ
10 モジナイザーを用いて乳化液（以下、エマルジョン〔3〕という）を得た。

（実施例19）

重合体〔3〕 100部、有機過酸化物パーヘキサ3M（1，1-ジ-（t-ブチルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン；日本油脂（株）
15 製）1部、脱イオン水100部、非イオン界面活性剤（ノニオンNS-210；日本油脂（株）製）3部をよく混合し、ホモジナイザーを用いて乳化液（以下、エマルジョン〔4〕という）を得た。

（実施例20）（エマルジョンの光硬化）

20 エマルジョン〔1〕をポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、120℃で1時間加熱乾燥した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムで塗布表面を覆い、高圧水銀ランプ（SHL-100UVQ-2；東芝ライテック（株）製）を用いて照射距離20cmにて5分間光照射を行った結果、硬化した。

25 （実施例21）

実施例20においてエマルジョン〔1〕の代りにエマルジョン〔2〕を用いる以外は実施例20と同様に行った結果、硬化した。

（実施例22）（エマルジョンの熱硬化）

エマルジョン〔3〕をポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、120℃で1時間加熱乾燥した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムで塗布表面を覆い、150℃で10分間加熱した結果、硬化した。

5 (実施例23)

実施例22においてエマルジョン〔3〕の代りにエマルジョン〔4〕を用いる以外は実施例22と同様に行った結果、硬化した。

産業上の利用可能性

10 本発明の分子末端に（メタ）アクリロイル系基を有するビニル系重合体は、末端に高い比率で、重合活性を持つ（メタ）アクリロイル系基が導入されているので、硬化性組成物などに好適に使用しうる。また、好ましくは原子移動ラジカル重合で製造されるため、末端の官能基導入率が高く、また分子量分布が狭いという特徴も持つ。

15 この重合体を用いた硬化性組成物は、好ましくは活性エネルギー線や熱により硬化させることができ、重合体の主鎖がビニル系重合体であるため耐候性が高く、官能基が分子末端に導入されているためゴム弾性などの特性を発現しうる。

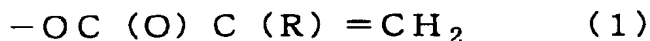
本発明の水性エマルジョンは、末端に高い比率で、重合活性を持つ（メタ）アクリロイル系基が導入されているビニル系重合体を含有するので、熱／光硬化が
20 可能で、コーティング剤等に好適に使用しうる。また、この硬化物は、重合体の主鎖がビニル系重合体であるため耐候性が高く、官能基が主鎖末端に導入されているためゴム弾性などの特性を発現できる。さらに、本発明の重合体は、好ましくはリビングラジカル重合特に好ましくは原子移動ラジカル重合によって製造されるため、上記のような物性を様々に制御可能である。

25 本発明の粘着剤組成物は、主成分である（メタ）アクリロイル系基を有するビニル系重合体の分子量分布が狭いので低粘度であり、ハイソリッド化が可能である。

また、（メタ）アクリロイル系基の導入率が高いので高ゲル分の硬化物が得られ、速硬化でもある。粘着剤としても十分使用可能な物性を有している。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 (1)



5 (式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)

で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有することを特徴とするビニル系重合体。

2. Rが水素、または、炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする

10 請求の範囲第1項に記載のビニル系重合体。

3. Rが水素、または、メチル基であることを特徴とする請求の範囲第1または2項に記載のビニル系重合体。

15 4. ビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれかに記載のビニル系重合体。

5. ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のビニル系重合体。

20

6. ビニル系重合体がスチレン系重合体である請求の範囲第1～3項のいずれかに記載のビニル系重合体。

7. リビングラジカル重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれかに記載のビニル系重合体。

25

8. リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載のビニル系重合体。

9. 原子移動ラジカル重合の触媒である遷移金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、または鉄の錯体より選ばれることを特徴とする請求の範囲第8項に記載のビニル系重合体。

5 10. 遷移金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載のビニル系重合体。

11. 連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれかに記載のビニル系重合体。

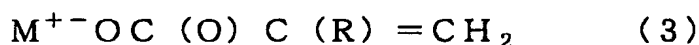
12. 一般式(2)



(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。

15 Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)

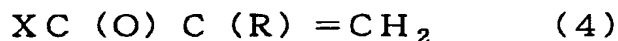
で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式(3)



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

20 で示される化合物との反応を行って製造されたビニル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第1～11項のいずれかに記載のビニル系重合体。

13. 末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式(4)



25 (式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

で示される化合物との反応を行って製造されたビニル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第1～11項のいずれかに記載のビニル系重合体。

1 4. 末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式 (5)



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

で示される化合物との反応を行って製造されたビニル系重合体であることを特徴とする請求の範囲第1～11項のいずれかに記載のビニル系重合体。

1 5. Rが水素、または、炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする請求の範囲第12～14項のいずれかに記載のビニル系重合体。

1 6. Rが水素、または、メチル基であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載のビニル系重合体。

1 7. 数平均分子量が3000以上であることを特徴とする請求の範囲第1～16項のいずれかに記載のビニル系重合体。

1 8. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)の値が1.8未満である請求の範囲第1～17項のいずれかに記載のビニル系重合体。

1 9. 請求の範囲第1～18項のいずれかに記載のビニル系重合体を含有する硬化性組成物。

2 0. ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求の範囲第19項に記載の硬化性組成物。

2 1. アニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求の範囲第19項に記載の硬化性組成物。

22. (メタ) アクリロイル系基を有する、モノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求の範囲第20または21項に記載の硬化性組成物。

5 23. (メタ) アクリロイル系基を有し、さらに数平均分子量が2000以下である、モノマー及び／又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

10 24. 活性エネルギー線により硬化することを特徴とする請求の範囲第19～23項のいずれかに記載の硬化性組成物。

25. 光重合開始剤を含有することを特徴とする請求の範囲第24項に記載の硬化性組成物。

15 26. 光重合開始剤が光ラジカル開始剤である請求の範囲第25項に記載の硬化性組成物。

27. 光重合開始剤が光アニオン開始剤である請求の範囲第25項に記載の硬化性組成物。

20

28. 熱により硬化することを特徴とする請求の範囲第19～23項のいずれかに記載の硬化性組成物。

25 29. 熱重合開始剤が、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸物、及びレドックス開始剤からなる群より選択されるものであることを特徴とする請求の範囲第28項に記載の硬化性組成物。

30. 請求の範囲第1～18項のいずれかに記載のビニル系重合体を含有する水性エマルジョン。

3 1. 請求の範囲第 1 9 ～ 2 9 項のいずれかに記載の硬化性組成物を含有する水性エマルジョン。

5 3 2. 請求の範囲第 3 1 項に記載の水性エマルジョンで基体を被覆してから硬化させることを特徴とする基体を保護する方法。

3 3. 請求の範囲第 1 9 ～ 2 9 項のいずれかに記載の硬化性組成物、または、請求の範囲第 3 1 項に記載の水性エマルジョンからなる粘着剤組成物。

10

3 4. 請求の範囲第 3 3 項に記載の粘着剤組成物から得られる粘着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F8/14, 12/08, 20/10, 290/04, C08L25/06, C08L31/02, C08F2/48, C09D125/06, C09D131/02, C09J125/06, C09J131/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F8/14, 12/08, 20/10, 290/04, C08L25/06, C08L31/02, C08F2/48, C09D125/06, C09D131/02, C09J125/06, C09J131/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP, 6-329720, A (Kao Corp.), 29 November, 1994 (29. 11. 94), Claims ; page 3, column 4, line 42 to page 5, column 7, line 13 (Family: none) | 1-3, 7, 11-16 |
| A | | 4-6, 8-10, 17-34 |
| A | JP, 49-52851, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 May, 1974 (22. 05. 74), Claims (Family: none) | 1-3 |
| A | JP, 49-51388, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 May, 1974 (18. 05. 74), Claims (Family: none) | 1-3 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
25 May, 1999 (25. 05. 99)

Date of mailing of the international search report
8 June, 1999 (08. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F8/14, 12/08, 20/10, 290/04, C08L25/06,
C08L31/02, C08F2/48, C09D125/06, C09D131/02, C09J125/06,
C09J131/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F8/14, 12/08, 20/10, 290/04, C08L25/06,
C08L31/02, C08F2/48, C09D125/06, C09D131/02, C09J125/06,
C09J131/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|-----------------------------------|
| X A | J P, 6-329720, A (花王株式会社), 29. 11月. 1994 (29. 11. 94), 特許請求の範囲, 第3頁, 第4欄, 第42行-第5頁, 第7欄, 第13行 (ファミリー無し) | 1-3, 7, 11-16 4-6, 8-10, 17-34 |
| A | J P, 49-52851, A (日本ゼオン株式会社), 22. 5月. 1974 (22. 05. 74), 特許請求の範囲 (ファミリー無し) | 1-3 |
| A | J P, 49-51388, A (日本ゼオン株式会社), 18. 5月. 1974 (18. 05. 74), 特許請求の範囲 (ファミリー無し) | 1-3 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 05. 99

国際調査報告の発送日

0 8.06.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦 印
4 J 8 2 1 5
電話番号 03-3581-1101 内線 6832